

REC'D 24 NOV 2000

WIPO

PCT



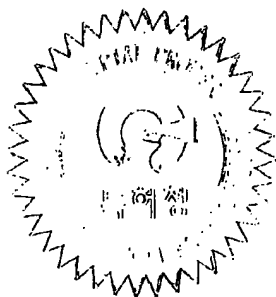
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 38651 호  
Application Number

출원년월일 : 2000년 07월 06일  
Date of Application

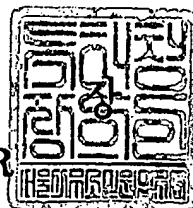
출원인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s)



2000 년 09 월 05 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.07.06
【발명의 명칭】	열가소성 투명수지의 제조방법
【발명의 영문명칭】	PROCESS FOR PREPARING THERMOPLASTIC. TRANSPARENT RESIN
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-1998-001275-0
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-002560-4
【대리인】	
【성명】	송만호
【대리인코드】	9-1998-000261-1
【포괄위임등록번호】	1999-002562-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	유근훈
【성명의 영문표기】	Y00,Keun-Hoon
【주민등록번호】	640726-1796518
【우편번호】	305-333
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛APT 123동 801호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최정수
【성명의 영문표기】	CHOI, Jeong-Su
【주민등록번호】	710208-1580211
【우편번호】	555-050
【주소】	전라남도 여수시 안산동 LG안산사택 신관 307호
【국적】	KR

2000/9/

【발명자】

【성명의 국문표기】

김성희

【성명의 영문표기】

KIM, Sung-Hee

【주민등록번호】

741211-2558919

【우편번호】

503-232

【주소】

광주광역시 남구 월산2동 136-15번지

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

이찬홍

【성명의 영문표기】

LEE, Chan-Hong

【주민등록번호】

531108-1093712

【우편번호】

305-345

【주소】

대전광역시 유성구 신성동 럭키 하나 APT. 102-901

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
김원호 (인) 대리인  
송만호 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

2 면 2,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

10 항 429,000 원

【합계】

460,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 열가소성 투명수지를 제조하는 방법에 관한 것으로, i) 공액디엔 고무라텍스 20 내지 50 중량부, 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물 10 내지 50 중량부, 방향족비닐 화합물 5 내지 25 중량부, 및 비닐시안 화합물 1 내지 10 중량부의 단량체 혼합물을 유화중합으로 그래프팅시켜 그라프트 투명수지를 제조하는 단계; ii) 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 알킬에스테르 화합물 50 내지 75 중량부, 방향족비닐 화합물 20 내지 45 중량부, 및 비닐시안 화합물 1 내지 10 중량부를 피상중합으로 공중합시켜 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(이하 MSAN이라 함) 공중합체를 제조하는 단계; 및 iii) 상기 i)의 그라프트 투명수지와 상기 ii)의 MSAN 공중합체를 혼련하는 단계를 포함하는 열가소성 투명수지의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 의해 제조된 열가소성 투명수지는 내충격성, 내약품성, 가공성 등이 뛰어나고 내습열성, 자연색상 등이 우수하며 투명성이 극히 우수하다.

## 【색인어】

열가소성 투명수지, 공액디엔 고무라텍스, 내습열성, 자연색상, 투명성, 입자경, 젤 함량, 고형 응고분, 팽윤지수

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

열가소성 투명수지의 제조방법{PROCESS FOR PREPARING THERMOPLASTIC TRANSPARENT RESIN}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> [산업상 이용분야]

<2> 본 발명은 열가소성 투명수지의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 그라프트 투명수지를 유화중합으로 제조하고, 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(이하 MSAN이라 함) 공중합체를 피상중합으로 제조한 후, 이들을 혼련하여 내습열성, 자연 색상, 내충격성 등이 우수하고 투명성이 극히 우수한 열가소성 투명수지의 제조방법에 관한 것이다.

<3> [종래 기술]

<4> 최근, 산업이 선진화되고 생활이 다양해짐에 따라 제품 모델의 차별화를 활발히 추진하기 위하여 사용되어지는 소재에 투명성 등과 같은 고기능성을 부여하는 연구가 많이 진행되고 있다.

<5> 예를 들어 개인 휴대 통신(Personnel Communication System) 투명창, 세탁 내용물을 볼 수 있는 세탁기 커버(Cover), 컴퓨터 모니터(Computer monitor)의 내부 부품을 볼 수 있는 모니터 하우징(Monitor housing), 게임기 하우징, 가전제품 투명창, 사무기기 투명

창 등과 같이 소재의 투명성을 새로이 부여하는 연구가 집중적으로 이루어지고 있다.

◁ 그러나, 기존의 이들 부품에 사용되어지고 있는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(이하 ABS라 함) 공중합체 수지는 내충격성, 내약품성, 가공성, 표면광택성 등의 품질은 우수하나 수지의 특성상 불투명한 소재여서 투명성이 요구되는 소재에는 사용상 한계점을 갖는다.

▷ 지금까지 플라스틱 소재의 투명성을 부여하는 기술로는

◁ 1) 투명한 폴리카보네이트 수지를 사용하는 방법;

◁ 2) 투명한 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate: PMMA) 수지에 내충격성을 부여하는 방법(미국특허 제3,787,522호 및 일본 특개소 63-42940); 및

◁ 3) HIPS 수지에 투명성을 부여하는 방법(유럽특허 제0,703,252 A2호 및 일본 특개평 11-147920) 등이 알려져 있다.

◁ 그러나 상기 1)의 방법은 투명성과 상온 내충격성은 우수하나 내약품성이 약하고 저온 내충격성이 좋지 못한 문제점을 가지며 가공성이 부족하여 대형부품에는 적용상 한계점을 가지며, 상기 2)의 방법은 투명성과 가공성은 우수하나 내충격성이 극히 약하고 내화학성이 약하여 적용상 한계점을 가지며, 상기 3)의 방법은 내화학성과 내스크레치성이 저하되는 문제점을 갖는다.

◁ 따라서, 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 스티렌-부타디엔 러버(styrene-butadiene rubber: SBR) 고무라텍스에 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 아크릴로니트릴 등의 단량체를 그라프트 공중합시켜 내충격성과 내화학성, 가공성 등이 우수한 투명수지를 제조하는 방법이 제안되고 있는데(미국특허 제4,767,833호), 이 방법은 저온 내충격성이 좋지 못

하고 극히 우수한 투명수지를 얻는 데에 한계점을 갖는다.

<13> 또한, 상기 제안된 기술은 최종제품 내의 잔류 유화제와 응집제 등의 불순물이 많이 남아 세탁기 투명창 등과 같이 물에 접촉이 많이 되는 제품에 적용 할 때 뜨거운 물에 의해서 색깔이 뿌옇게 변하는 내습열성 저하의 문제점과 잔류 유화제와 응집제의 영향으로 제품의 색상이 노랗게 변화되는 문제점을 갖는다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<14> 따라서 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 공액디엔 고무라텍스의 굴절율과 여기에 그래프팅 되어지는 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 아크릴로니트릴 등의 혼합물의 굴절율을 거의 유사하게 하여 그래프트 투명수지를 유화중합으로 제조하고, 그래프트 투명수지와 굴절율이 거의 유사한 MSAN 공중합체를 피상중합으로 제조한 후, 그래프트 투명수지와 MSAN 공중합체를 혼련시킴으로써 내충격성, 내약품성, 가공성 등이 뛰어나고 내습열성, 자연색상 등이 우수하며 투명성이 극히 우수한 열가소성 수지를 제조하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<15> [과제를 해결하기 위한 수단]

<16> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여,

<17> i) 공액디엔 고무라텍스 20 내지 50 중량부, 메타크릴산 알킬에스테

<18> 르 화합물 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물 10 내지 50 중량

<19> 부, 방향족비닐 화합물 5 내지 25 중량부, 및 비닐시안 화합물 1

<20> 내지 10 중량부의 단량체 혼합물을 유화중합으로 그래프팅시켜

- <21>            그래프트 투명수지를 제조하는 단계;
- <22>            ii) 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 알킬에스테르 화합물 50
- <23>            내지 75 중량부, 방향족비닐 화합물 20 내지 45 중량부, 및 비닐
- <24>            시안 화합물 1 내지 10 중량부를 과량중합으로 공중합시켜 MSAN
- <25>            공중합체를 제조하는 단계; 및
- <26>            iii) 상기 i)의 그래프트 투명수지와 상기 ii)의 MSAN 공중합체를 혼
- <27>            련하는 단계
- <28>            를 포함하는 열가소성 투명수지의 제조방법을 제공한다.
- <29>            이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- <30>            본 발명에서 그래프트 투명수지 제조 시 사용되어지는 공액디엔 고무라텍스의 입자경, 젤 함량 등은 제품의 투명성, 충격강도 등의 물성에 영향을 크게 미치므로 적절한 입자경 및 젤 함량 선택이 중요하다.
- <31>            즉, 고무라텍스 입자경이 작을수록 투명성이 우수하고 충격강도와 유동성은 저하되며, 입자경이 클 수록 충격강도가 우수하고 투명성은 저하된다. 또한, 고무라텍스의 젤 함량이 낮으면 그래프트 반응 시 단량체가 고무라텍스에 팽윤(swelling)이 많이 되어 겔보기 입자경이 커지므로 투명성이 저하되고 충격강도는 향상되며, 젤 함량이 지나치게 높으면 팽윤이 적게되어 투명성은 우수하나 외부 충격 시 충격흡수력이 저하되어 내충격성이 저하되므로 적절한 젤 함량 선택이 중요하다.
- <32>            또한, 유화제 선택이 중요한데 메틸메타크릴레이트 단량체는 그 특성상 PH 변화를 심하게 발생시켜 라텍스안정성을 많이 떨어뜨리므로 PH 변화에도 비교적 안정한 유화제의 선



택이 중요하고, 색상과 내습열성이 우수한 투명수지를 얻기 위해서는 그 사용량도 최소화해야 한다. 특히 고무함량이 높은 그래프트 투명수지 제조공정에서는 PH 변화에 따라서 라텍스안정성을 크게 떨어뜨리므로 지금까지 라텍스안정성을 유지하기 위해서 고무함량을 낮게 하여 그래프트 투명수지를 제조해야 하는 문제점이 있었다. 또한 최종제품에 잔류하는 유화제와 응집제를 최소화하여 자연색상, 내습열성 등이 우수한 투명수지를 만들기 위해서는 최종제품에 피상중합으로 제조되는 MSAN 공중합체 사용량을 많게 하여 유화중합으로 제조되는 그래프트 투명수지의 사용량을 최소화해야 한다.

<3> 본 발명에서 내습열성과 자연색상 등이 우수한 열가소성 투명수지를 제조하는 공정은  
1) 그래프트 투명수지 제조공정, 2) MSAN 공중합체 제조공정, 3) 이들을 혼련하여 내습열성, 자연색상 등이 우수한 투명수지를 제조하는 공정 등으로 나눌 수 있다.

<34> 1) 그래프트 투명수지 제조 공정

<35> 본 발명은 입경이 2000 내지 5000 Å이고 젤 함량이 70 내지 95 %이며 팽윤지수가 12 내지 30인 공액디엔 고무라텍스에 메타크릴산 알킬에스테르 화합물, 방향족비닐 화합물, 비닐시안 화합물 등을 혼합하여 혼합물의 굴절율을 공액디엔 고무라텍스의 굴절율과 거의 유사하게 하여 내충격성이 우수한 그래프트 투명수지를 유화중합으로 제조하고, 여기에 그래프트 투명수지와 거의 유사한 굴절율을 가지는 메타크릴산 에스테르 화합물, 방향족비닐 화합물, 비닐시안 화합물 공중합체를 피상중합으로 제조하여 이들을 서로 혼련시켜 내습열성, 자연색상, 내충격성 등이 우수하고 투명성이 극히 우수한 열가소성 수지를 제조하는 방법을 제공한다.

<36> 이때 사용되어지는 단량체 혼합물의 굴절율은 투명성에 절대적으로 영향을 미치고 이 굴절율은 단량체의 사용량과 혼합비에 의해서 조절이 된다. 즉, 폴리부타디엔의 굴절율

은 1.518 정도이기 때문에 우수한 투명성을 가지기 위해서는 그라프트되는 성분 전체의 굴절율을 이와 유사한 정도로 맞추어야 하므로 단량체의 사용량과 혼합비가 매우 중요하다. 이때 사용되어지는 각 성분의 굴절율은 메틸메타크릴레이트가 1.49 정도이고 스티렌이 1.59, 아크릴로니트릴이 1.518 정도이다.

<37> 또한 그라프트 투명수지와 혼련되는 MSAN 공중합체의 굴절율도 그라프트 투명수지 굴절율과 거의 유사하게 맞추어야 투명성이 우수한 열가소성 투명수지를 제조할 수 있다.

그라프트 투명수지 제조 시 고무라텍스에 단량체 각 성분의 첨가 방법은 각 성분을 일괄 투입하는 방법과 전량 또는 일부를 순차적으로 연속 투입하는 방법을 사용할 수 있는데, 본 발명에서는 일괄투입과 연속투입 방법을 조절하여 사용하는 복합형태를 취한다.

<38> a) 소구경 고무라텍스 제조공정

<39> 공액디엔 단량체 100 중량부, 유화제 1 내지 4 중량부, 중합개시제 0.1 내지 0.6 중량부, 전해질 0.1 내지 1.0 중량부, 분자량 조절제 0.1 내지 0.5 중량부, 이온교환수 90 내지 130 중량부를 반응기에 일괄 투입하여 7 내지 12 시간 동안 50 내지 65 °C에서 반응시킨 후, 분자량 조절제 0.05 내지 1.2 중량부를 추가로 투입하여 5 내지 15 시간 동안 55 내지 70 °C에서 반응시켜 평균 입자경이 600 내지 1500 Å 정도이고 겔 함량이 70 내지 95 % 정도이며 팽윤지수가 12 내지 30 정도인 소구경 공액디엔 고무라텍스를 제조한다.

<40> 본 발명에 사용되는 유화제로는 알킬 아릴 설포네이트, 알칼리메틸 알킬 설페이트, 설포네이트화된 알킬에스테르, 지방산의 비누, 로진산의 알칼리 염 등을 단독 또는 2 종 이상의 혼합물로 사용 가능하다. 중합 개시제로는 수용성 퍼설페이트나 퍼옥시 화합물을 이용할 수 있고 산화-환원제도 사용 가능하며, 가장 바람직한 수용성 퍼설페이트는

나트륨 및 칼륨 퍼설페이트이다. 지용성 중합개시제로는 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디 이소프로필 벤젠하이드로퍼옥사이드, 아조비스 이소부틸니트릴, 3급 부틸 하이드로퍼옥사이드, 파라메탄 하이드로퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드 등을 단독 또는 2 종 이상의 혼합물로 사용 가능하다.

<41> 전해질로는  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $KHCO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $KHSO_3$ ,  $NaHSO_3$ ,  $K_4P_2O_7$ ,  $K_3PO_4$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $Na_2HPO_4$  등을 단독 또는 2 종 이상의 혼합물로 사용 가능하다. 분자량 조절제로는 메르캅탄류가 주로 사용된다.

<42> 중합온도는 고무라텍스의 겔 함량 및 팽윤지수를 조정하는데 매우 중요하며 이때 개시제 선정도 고려되어야 한다.

<43> b) 대구경 고무라텍스 제조공정(소구경 고무라텍스 용착공정)

<44> 입자경이 600 내지 1500 Å이고 겔 함량이 70 내지 95 % 이며 팽윤지수가 12 내지 30인 소구경 고무라텍스 100 중량부에 아세트산 수용액 3.0 내지 4.0 중량부를 1 시간 동안 서서히 투입하면서 교반하여 입자를 비대화시킨 후, 교반을 중단하여 입자경이 2000 내지 5000 Å이고 겔 함량이 70 내지 95 % 이며 팽윤지수가 12 내지 30인 대구경 고무라텍스를 제조한다. 내충격성을 부여하기 위해 사용되어지는 대구경 고무라텍스를 얻기 위한 방법은 직접중합법에 의해서도 제조할 수 있으나(일본특허 특개소 56-136807), 직접중합법은 반응시간이 오래 걸리고 높은 겔 함량을 가지는 대구경 고무라텍스를 얻는데 한계점을 갖는다. 따라서 겔 함량이 높고 짧은 시간 내 대구경 고무라텍스를 제조하기 위해서는 상기와 같은 제조방법으로 겔 함량이 높은 소구경 고무라텍스를 먼저 제조하고 이들에 산성물질을 첨가해 입자를 비대화 시켜 대구경 고무라텍스를 제조하는 방법이 바람직하다.

## &lt;45&gt; c) 그래프팅 공정

<46> 상기 방법으로 제조된 공액디엔 고무라텍스 20 내지 50 중량부에 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물 10 내지 50 중량부, 방향족비닐 화합물 5 내지 25 중량부, 비닐시안 화합물 1 내지 10 중량부, 유화제 0.2 내지 0.6 중량부, 분자량 조절제 0.2 내지 0.6 중량부, 중합개시제 0.05 내지 0.3 중량부 등을 이용하여 그래프트 공중합시킨다. 이때 중합온도는 65 내지 80 ℃가 바람직하며 중합시간은 4 내지 7 시간이 바람직하다. 중합반응에 사용되는 유화제로는 알킬아릴 설포네이트염, 알카리메틸알킬 설포네이트염, 설포네이트화된 알킬에스테르염 등을 단독 또는 2 종 이상의 혼합물로 사용 가능하다. 분자량 조절제로는 3급 도데실 메르캅탄이 주로 사용되며, 중합개시제로는 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디소프로필벤젠하이드로 퍼옥사이드, 과황산염 등과 같은 과산화물과 소디오포름알데히드 슬록실레이트, 소디오테틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산제1철, 텍스트로즈, 피롤린산나트륨, 아황산나트륨 등과 같은 환원제와의 혼합물로 된 산화-환원 촉매계를 사용할 수 있다. 중합 종료 후 수득된 라텍스의 중합 전환율은 98 % 이상이고 이 라텍스에 산화방지제 및 안정제를 투입하여 80 ℃ 이상의 온도에서 염화칼슘 수용액으로 응집시킨 후 탈수 및 건조시켜 분말을 얻는다. 상기에서 제조한 그래프트 공중합체 라텍스의 안정성 여부는 하기 수학적 1과 같이 고품 응고분(%)을 측정하여 판단한다.

## &lt;47&gt; [수학적 1]

<48> 고품 응고분(%) = (반응조 내의 생성 응고물 무게(g) / 고무 및 단량체의 총무게) \* 100

<49> 상기 고품 응고분이 0.7 % 이상일 때는 라텍스 안정성이 극히 떨어지며 다량의 응고물

로 인해 본 발명에 적합한 그래프트 공중합체를 얻기 힘들다. 본 발명에서 단량체의 혼합비는 우수한 투명성을 가지는 열가소성 수지를 얻기 위해서 매우 중요하며 혼합비에 따라서 굴절율이 달라진다. 즉, 폴리부타디엔 고무라텍스의 굴절율이 1.518 정도이므로 여기에 그래프트되는 화합물의 전체 굴절율도 이와 거의 유사하여야 하며 전체 화합물의 굴절율의 범위가 1.513 내지 1.521인 것이 바람직하다.

<50> 2) MSAN 공중합체 제조 공정

<51> MSAN 공중합체 제조공정은 피상중합 공정으로서 굴절율을 이들 공중합체와 혼련되어지는 그래프트 투명수지와 거의 유사하게 만들기 위하여 피상중합으로 공중합체 제조시 메틸메타크릴레이트 단량체, 스티렌 단량체, 아크릴로니트릴 단량체를 적절한 비율로 조절하여 공중합체를 만든다. 사용되어지는 단량체로는 메틸메타크릴레이트 40 내지 70 중량부, 스티렌 10 내지 30 중량부, 아크릴로니트릴 1 내지 10 중량부, 용매로서는 톨루엔 26 내지 30 중량부, 분자량 조절제로는 디터서리도데실 메르캅탄을 사용한다. 이들 혼합된 원료액을 평균 반응시간이 2 시간 되도록 투입량을 유지하고 반응온도를 140 내지 170 ℃를 유지한다.

<52> 제조공정은 원료투입펌프, 연속교반조, 예비가열조 및 휘발조, 폴리머 이송펌프 및 압출가공기로 구성되어 있는 연속공정이다.

<53> 공중합체 화합물의 전체 굴절율은 그래프트 투명수지의 굴절율과 거의 유사하여야 하며 전체 화합물의 굴절율의 범위가 1.513 내지 1.521인 것이 바람직하다.

<54> 3) 내습열성과 자연색상이 우수한 투명수지 제조 공정

<55> 1)의 방법으로 제조된 그래프트 투명수지에 2)의 방법으로 제조된 MSAN 공중합체와 활

제, 산화방지제 및 광안정제를 혼련하여 투입한 후, 200 내지 230 ℃에서 압출혼련기를 이용하여 내습열성과 자연색상 등이 우수한 투명수지 펠렛을 제조한다. 제조된 펠렛을 다시 사출하여 물성을 측정한다.

<56> 이렇게 혼련된 열가소성 투명수지의 전체 굴절율의 범위가 1.513 내지 1.521인 것이 바람직하다.

<57> 또한 내습열성은 70 ℃에서 90 % 습도 하에서 72 시간 방치하였을 때 방치 전 헤이즈(Haze)와 방치 후의 헤이즈의 편차로 조사하였다. 여기서 헤이즈 편차( $\Delta$ Haze)가 클수록 내습열성은 저하된다. 색상(b 값)은 0에 가깝게 될수록 자연색상에 가깝고 클수록 제품이 노랗게 되므로 0에 가까운 수치일수록 더욱 바람직하다.

<58> 본 발명은 이하의 실시예에 의하여 더욱 구체적으로 설명하며, 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 본 발명이 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<59> [실시예]

<60> 실시예에서 주요 물성에 대한 평가는 하기와 같은 측정 방법을 이용하여 실시되었다.

<61> a) 충격강도(Izod impact strength): ASTM D 256에 따라 측정하였다.

<62> b) 헤이즈(투명도): ASTM D 1003에 따라 측정하였다.

<63> c) b 값(Color difference: Lab system): JIS K-7105에 따라 측정하였다.

<64> d) 굴절율: ASTM D 542에 따라 측정하였다.

<65> 실시예 1

<66> 1) 그래프트 투명수지 제조 공정

<67> a) 소구경 고무라텍스 제조공정

<68> 질소 치환된 중합 반응기(오토클레이브)에 이온교환수 110 중량부, 단량체로 1,3-부타디엔 100 중량부, 유화제로 로진산 칼륨염 1.2 중량부, 올레인산 포타슘염 1.5 중량부, 전해질로 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 0.1 중량부, 탄산수소칼륨( $\text{KHCO}_3$ ) 0.5 중량부, 분자량 조절제로 3급 도데실메르캡탄(TDDM) 0.3 중량부를 일괄투입하고 반응온도를 55  $^{\circ}\text{C}$ 로 올린 후, 개시제로 과황산칼륨 0.3 중량부를 투입하여 반응을 개시시키고 10 시간 동안 반응시킨 후, 3급 도데실메르캡탄 0.05 중량부를 다시 추가 투입하여 65  $^{\circ}\text{C}$ 에서 8 시간 동안 반응시킨 후 반응을 종료하였다. 그 후 얻어진 고무라텍스를 하기와 같은 분석방법으로 분석하였다.

<69> ㄱ) 겔 함량 및 팽윤지수

<70> 고무라텍스를 묽은 산이나 금속염을 사용하여 응고시킨 후 세척하여 60  $^{\circ}\text{C}$ 의 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조한 후 얻어진 고무 덩어리를 가위로 잘게 자른 후 1 g의 고무 절편을 톨루엔 100 g 에 넣고 48 시간 동안 실온의 암실에서 보관 후 졸과 겔로 분리하고 하기 수학식 2 및 3에 따라 겔 함량 및 팽윤지수를 측정하였다.

<71> [수학식 2]

<72> 겔 함량(%) = (불용분(겔)의 무게 / 시료의 무게) \* 100

<73> [수학식 3]

<74> 팽윤지수 = 팽윤된 겔의 무게 / 겔의 무게

<75> ㄴ) 입자경

<76> 다이나믹 레이저라이트 스케트링법으로 미국 Nicomp사의 370 HPL을 이용하여 측정하였다. 이때 얻어진 고무라텍스의 입자경은 1000 Å 정도였고, 겔 함량은 90 %, 팽윤지수

는 18 정도였다.

<77> b) 대구경 고무라텍스 제조공정 (소구경 고무라텍스 용착공정)

<78> 상기 실시예에서 제조된 소구경 고무라텍스 100 중량부를 반응조에 투입하고 교반속도를 10 rpm으로 조절하고 온도를 30 ℃로 조절한 후, 7 %의 아세트산 수용액 3.5 중량부를 1 시간 동안 서서히 투입한 후, 교반을 중단시키고 30 분 동안 방치하여 대구경 고무라텍스를 제조하였다. 이렇게 용착공정으로 제조된 대구경 고무라텍스를 분석하였다.

이때 얻어진 고무라텍스의 입자경은 3000 Å 정도였고, 젤 함량은 90 %, 팽윤지수는 17 정도였다.

<79> c) 그래프팅 공정

<80> 질소 치환된 중합반응기에 상기 방법으로 제조된 고무라텍스 40 중량부에 이온교환수 90 중량부, 알킬아릴설포네이트염 유화제 0.1 중량부, 메틸메타크릴레이트 13.68 중량부, 스티렌 5.32 중량부, 아크릴로니트릴 1 중량부, 3급 도데실메르캅탄 0.2 중량부, 피로인산나트륨 0.048 중량부, 텍스트로즈 0.012 중량부, 황화제1철 0.001 중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.04 중량부를 50 ℃에서 일괄 투입하고 반응온도를 73 ℃까지 1 시간에 걸쳐서 상승시키면서 반응을 시켰다. 그리고 여기에 이온교환수 70 중량부, 알킬아릴설포네이트염 0.2 중량부, 메틸메타크릴레이트 27.36 중량부, 스티렌 10.64 중량부, 아크릴로니트릴 2 중량부, 3급 도데실메르캅탄 0.25 중량부, 피로인산나트륨 0.048 중량부, 텍스트로즈 0.012 중량부, 황화제1철 0.001 중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.10 중량부의 혼합 유화 용액을 3 시간 동안 연속 투입한 후 다시 76 ℃로 승온한 후 1 시간 동안 숙성시키고 반응을 종료시켰다. 이때 중합전환율은 99.5 %였고, 고휘응고분은 0.1 %였다. 그 후 이 라텍스를 염화칼슘 수용액으로 응고시키고 세척한 후,



분말을 얻었다.

<81> 2) MSAN 공중합체 제조공정

<82> 메틸메타아크릴레이트 68.4 중량부, 스티렌 26.6 중량부, 아크릴로니트릴 5 중량부에 용매로서 톨루엔 30 중량부와 분자량 조절제로서 디터셔리 도데실 메르캅탄 0.15 중량부를 혼합한 원료를 평균 반응시간이 2 시간 되도록 반응조에 연속적으로 투입하여 반응온도를 157 ℃로 유지하였다. 반응조에서 배출된 중합액은 예비가열조에서 가열하고 휘발조에서 미반응 단량체는 휘발시키고 폴리머의 온도가 210 ℃ 유지되도록 하여 폴리머 이송펌프와 압출가공기를 이용하여 공중합체 수지를 펠렛 형태로 가공하였다.

<83> 3) 내습열성과 자연색상이 우수한 투명수지 제조공정

<84> 1)의 방법으로 제조된 그래프트 투명수지 45 중량부와 2)의 방법으로 제조된 MSAN 공중합체 55 중량부에 활제 0.2 중량부, 산화방지제 0.1 중량부, 광안정제 0.1 중량부를 투입하고 혼련하여 210 ℃ 에서 2축 압출기를 이용하여 펠렛을 제조하고 이 펠렛을 다시 사출하여 투명수지를 제조하고 물성을 측정하였다. 투명수지 시료의 물성은 충격강도: 16, 색상(b 값): 0.0, 초기 헤이즈: 2.3, 내습열성 Test후 헤이즈 편차: 5 정도로 색상과 내습열성 등이 우수하고 초기 투명성도 우수하였다.

<85> 비교예 1

<86> 상기 1)의 c) 그래프팅 공정에서 초기에 사용되어지는 메틸메타크릴레이트 13.68 중량부, 스티렌 5.32 중량부, 아크릴로니트릴 1 중량부 대신에 메틸메타크릴레이트 16 중량부, 스티렌 3 중량부, 아크릴로니트릴 1 중량부 조성비를 사용하고 후반에 사용되어지는 메틸메타크릴레이트 27.36 중량부, 스티렌 10.64 중량부, 아

크릴로니트릴 2 중량부 대신에 메틸메타크릴레이트 31 중량부, 스티렌 7 중량부, 아크릴로니트릴 2 중량부의 조성비를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 투명수지를 제조하고 물성을 측정하였다. 투명수지 시료의 물성은 충격강도: 16.5, 색상(b 값): 0.15, 초기 헤이즈: 9.8, 내습열성 Test 후 헤이즈 편차: 5 정도로 색상과 내습열성은 우수하나 초기 헤이즈(투명도)가 좋지 않았다. 초기 투명도는 그라프트 투명수지와 MSAN의 굴절율의 차이가 발생되어 저하되었다.

<87> 비교예 2

<88> 상기 1)의 c) 그라프팅 공정에서 초기에 사용되어지는 메틸메타크릴레이트 13.68 중량부, 스티렌 5.32 중량부, 아크릴로니트릴 1 중량부 대신에 메틸메타크릴레이트 12 중량부, 스티렌 7 중량부, 아크릴로니트릴 1 중량부 조성비를 사용하고 후반에 사용되어지는 메틸메타크릴레이트 27.36 중량부, 스티렌 10.64 중량부, 아크릴로니트릴 2 중량부 대신에 메틸메타크릴레이트 25 중량부, 스티렌 13 중량부, 아크릴로니트릴 2 중량부의 조성비를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 투명수지를 제조하고 물성을 측정하였다. 투명수지 시료의 물성은 충격강도: 15.5, 색상(b 값): 0.1, 초기 헤이즈: 9.3, 내습열성 Test 후 헤이즈 편차: 4 정도로 색상과 내습열성은 우수하나 초기 헤이즈가 좋지 않았다. 초기 투명도(헤이즈)는 그라프트 투명수지와 MSAN의 굴절율의 차이가 발생되어 저하되었다.

<89> 비교예 3

<90> 상기 2) MSAN 공중합체 제조공정에서 사용되어지는 메틸메타크릴레이트 68.4 중량부, 스티렌 26.6 중량부, 아크릴로니트릴 5 중량부 대신에 메틸메타크릴레이트

76 중량부, 스티렌 19 중량부, 아크릴로니트릴 5 중량부의 조성비를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 투명수지를 제조하고 물성을 측정하였다. 투명수지 시료의 물성은 충격강도: 16, 색상(b 값): 0.15, 초기 헤이즈: 9.4, 내습열성 Test 후 헤이즈 편차: 5 정도로 색상과 내습열성은 우수하나 초기 헤이즈가 좋지 않았다. 초기 투명도(헤이즈)는 그라프트 투명수지와 MSAN 공중합체의 굴절율의 차이가 발생되어 저하되었다.

<91> 비교예 4

<92> 상기 2) MSAN 공중합체 제조공정에서 사용되어지는 메틸메타크릴레이트 68.4 중량부, 스티렌 26.6 중량부, 아크릴로니트릴 5 중량부 대신에 메틸메타크릴레이트 64 중량부, 스티렌 31 중량부, 아크릴로니트릴 5 중량부의 조성비를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 투명수지를 제조하고 물성을 측정하였다. 투명수지 시료의 물성은 충격강도: 15.5, 색상(b 값): 0.1, 초기 헤이즈: 9.9, 내습열성 Test 후 헤이즈 편차: 5 정도로 색상과 내습열성은 우수하나 초기 헤이즈가 좋지 않았다. 초기 투명도(헤이즈)는 그라프트 투명수지와 MSAN 공중합체의 굴절율의 차이가 발생되어 저하되었다.

<93> 비교예 5

<94> 상기 1)의 c) 그라프트링 공정에서 초기에 사용되어지는 알킬아릴설포네이트염 유화제 0.1 중량부 대신에 올레인산포타슘염 0.1 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 투명수지를 제조하였다. 중합 결과 라텍스 안정성의 저하로 고형 응고분(Coagulum)이 다량 발생되어 본 발명 목적에 맞지 않았다.

<95> 비교예 6

- ☞ 상기 1)의 c) 그래프팅 공정에서 초기에 사용되어지는 알킬아릴설포네이트염 유화제 0.1 중량부 대신에 올레인산포타슘염 0.3 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 투명수지를 제조하고 물성을 측정하였다. 투명수지 시료의 물성은 충격강도: 16, 색상(b 값): 2.8, 초기 헤이즈: 4.5, 내습열성 Test 후 헤이즈 편차: 17 정도로 색상이 좋지 못하였고 내습열성도 저하되었다.

☞ 비교예 7

- ☞ 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되 1)의 c) 그래프팅 공정에서 사용되어지는 고무라텍스 함량을 18 중량부로 하고 이온교환수 90 중량부, 알킬아릴설포네이트염 유화제 0.1 중량부, 메틸메타크릴레이트 13.68 중량부, 스티렌 5.32 중량부, 아크릴로니트릴 1 중량부, 3급 도데실메르캅탄 0.2 중량부, 피로인산나트륨 0.048 중량부, 텍스트로즈 0.012 중량부, 황화제1철 0.001 중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.04 중량부를 50 ℃에서 일괄 투입하고 반응온도를 73 ℃ 까지 1 시간에 걸쳐서 상승시키면서 반응을 시켰다. 그리고 여기에 이온교환수 70 중량부, 알킬아릴설포네이트염 0.2 중량부, 메틸메타크릴레이트 43.2 중량부, 스티렌 16.8 중량부, 아크릴로니트릴 2 중량부, 3급 도데실메르캅탄 0.25 중량부, 피로인산나트륨 0.048 중량부, 텍스트로즈 0.012 중량부, 황화제1철 0.001 중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.10 중량부의 혼합 유화 용액을 3 시간 동안 연속 투입한 후 다시 76 ℃로 승온한 후 1 시간 동안 숙성시키고 반응을 종료시켰다. 이때 중합전환율은 99.8 % 였고 고형 응고분은 0.05 %였다. 그 후 이 라텍스를 염화칼슘 수용액으로 응고시키고 세척한 다음 분말을 얻었다. 또한, MSAN 공중합체 제조공정 없이 1)의 그래프트 투명수지 제조공정에서 얻어진 분말 100 중량부에 MSAN은 사용하지 않고 황제 0.2 중량부, 산화방지제 0.1 중량부, 광안정제 0.1 중량부를 투입하고 혼련하여

210 ℃ 에서 2축 압출기를 이용하여 펠렛을 제조하고 이 펠렛을 다시 사출하여 투명수지를 제조하고 물성을 측정하였다. 투명수지 시료의 물성은 충격강도: 16.5, 색상(b 값): 3.2, 초기 헤이즈: 4.9, 내습열성 Test후 헤이즈 편차: 12 정도로 색상이 좋지 못하고 내습열성 등도 저하되었다.

#### 【발명의 효과】

<99> 본 발명에 따른 열가소성 투명수지 제조방법은 우수한 내약품성을 부여하는 아크릴로니트릴 성분, 우수한 내충격성을 부여하는 부타디엔 성분, 우수한 가공성을 부여하는 스티렌 성분으로 이루어지는 ABS 수지를 제조하는데 있어 메틸메타크릴레이트 성분을 도입하고 도입되는 각 성분들의 함량과 혼합비를 조절하여 공액디엔 고무라텍스의 굴절율과 여기에 그래프팅 되어지는 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 아크릴로니트릴 등의 혼합물의 굴절율을 거의 유사하게 하여 내충격성과 투명성 등이 우수한 그래프트 투명수지를 유화중합으로 제조하고, 그래프트 투명수지와 MSAN 공중합체를 피상중합으로 제조한 후, 그래프트 투명수지와 MSAN 공중합체를 서로 혼련시킴으로써 내충격성, 내약품성, 가공성 등이 뛰어나고 내습열성, 자연색상 등이 우수하며 투명성이 극히 우수한 열가소성 투명수지를 제조할 수 있다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

- i) 공액디엔 고무라텍스 20 내지 50 중량부, 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물 10 내지 50 중량부, 방향족비닐 화합물 5 내지 25 중량부, 및 비닐시안 화합물 1 내지 10 중량부의 단량체 혼합물을 유화중합으로 그래프팅시켜 그래프트 투명수지를 제조하는 단계;
- ii) 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 알킬에스테르 화합물 50 내지 75 중량부, 방향족비닐 화합물 20 내지 45 중량부, 및 비닐시안 화합물 1 내지 10 중량부를 과중합으로 공중합시켜 메틸 메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(MSAN) 공중합체를 제조하는 단계; 및
- iii) 상기 i)의 그래프트 투명수지와 상기 ii)의 MSAN 공중합체를 혼련하는 단계

를 포함하는 열가소성 투명수지의 제조방법.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 공액디엔 고무라텍스의 굴절율과 그래프팅되는 단량체 혼합물의 굴절율 차이가

0.004 이내 인 열가소성 투명수지의 제조방법.

## 【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 공액디엔 고무라텍스의 굴절율과 MSAN 공중합체의 굴절율 차이가 0.004 이내 인  
열가소성 투명수지의 제조방법.

## 【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 공액디엔 고무라텍스가 지방족 공액디엔 화합물 단독 또는 지방족 공액디엔 화합  
물과 에틸렌계 불포화 단량체의 혼합물인 열가소성 투명수지의 제조방법.

## 【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 공액디엔 고무라텍스의 평균 입자경이 2000 내지 5000 Å이고, 겔 함량이 70 내지  
95 %이며, 팽윤지수가 12 내지 30인 열가소성 투명수지의 제조방법.

## 【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물이 메틸메타  
크릴레이트인 열가소성 투명수지의 제조방법.

## 【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 방향족비닐 화합물이 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, o-에틸스티렌, p-에틸스티렌, 및

비닐플루엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 열가소성 투명수지의 제조 방법.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 비닐시안 화합물이 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 에타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 열가소성 투명수지의 제조방법.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서

상기 i) 단계의 유화중합이 유화제로 알킬아릴 설퍼네이트염, 알카리메틸알킬설퍼네이트염, 및 설퍼네이트화 된 알킬에스테르염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 혼합물을 사용하여 이루어지는 열가소성 투명수지의 제조방법.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서,

상기 i) 단계의 유화중합과 ii) 단계의 과산화중합이 중합개시제로 큐멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드, 및 과황산염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 사용하여 이루어지는 열가소성 투명수지의 제조방법.